

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY  
German Patent Office

Patent Specification  
DE 198 05 674 C1

(51) Inc. Class  
H 01 M 8/02  
H 01 M 8/12

(21)	File Number	198 05 674.5-45
(22)	Date of application	12.2.98
(43)	Disclosure date	-
(45)	Patent granting publication date	2.9.99

Opposition can be filed within 3 months from the date of publication.

(73) Owner of the patent:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

(72) Inventor:  
Prof. Dr. Lorenz Singheiser, 691124 Heidelberg, DE;  
Prof. Dr. 52428 Jülich, DE;  
Dipl.-Phys. Hermann Kabs, 900482 Nürnberg, DE

(56) Patent Specifications taken into consideration in the assessment of patentability:

DE	1 95 23 635 C2
DE	44 43 688 C1
DE	44 10 711 C1
EP	04 24 732 A1
EP	04 11 374 A1
WO	97 35 349 A1

(54) Bipolar plate locally coated with precious metal and a process of manufacturing it

(57) The invention concerns a bipolar plate (connecting element) for fuel cells made of stainless steel. The stainless steel has on its surface local bounded areas which are coated with precious metal. Underneath the surface areas locally coated with a precious metal, locally bounded areas adjoin which are located in stainless steel and are enriched with stainless steel.

In the manufacture of the bipolar plate, a bipolar plate is first formed from stainless steel by embossing or machining. Precious metal is applied to the stainless steel a dot at a time.

Heat treatment is carried out so that the precious metal deposited partly diffuses into the stainless steel.

In the case of the bipolar plate according to the invention, expensive precious metal is used sparingly. The precious metal ensures permanent dielectric conductivity between two electrodes in a fuel cell stack.

## DE 198 05 674 C1

### Description

The invention concerns a connecting element for fuel cells and the method of manufacturing the connecting element.

A fuel cell has a cathode, an electrolyte and an anode. An oxidising medium such as air is fed to the cathode and a fuel such as hydrogen to the anode.

Various types of fuel cells are known such as the SOFC fuel cell from Patent Specification DE 44 30 958 C1 or the PEM fuel cell from Patent Specification DE 195 31 852 C1.

The operating temperature of a PEM fuel cell is at approx. 80°C. Protons form at the anode of a PEM fuel cell by means of a catalyst in the presence of fuel. Protons pass the electrolyte and combine on the cathode side with oxygen, originating from the oxidising medium, to form water. At the same time electrons are released and electric energy is produced.

As a rule, several fuel cells are mechanically and electrically connected together in series by means of connecting elements to form what is called a fuel cell stack, to achieve high output. The bipolar plate known from DE 44 10 711 C1 is an example of such a connecting element.

It is already known how to make connecting elements for the PEM fuel cells from graphite by machining the material. Alternatively, such a connecting element can consist of corrosion-resistant stainless steel such as AI-SI316L, as per "M.S. Wilson, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, J.R. Davey, C.R. Derouin, S. Gottesfeld, Development of Components for a Polymer Electrolyte Fuel Cell of Low Cost and High Performance, 1994 Fuel Cell Seminar, 28 Nov. – 1 Dec. 1994, p. 281 and onwards". The stainless steel is then coated with precious metal such as gold or platinum.

An application of a coat of precious metal over stainless steel is necessary because electronically non-conductive layers of oxide can form on the surface and the desired electric contact between two fuel cells would be interrupted.

Such a precious metal coating is of disadvantage due to the high price of the material.

A lithium ferrite oxide layer where the conductivity of this layer can be increased by doping with bivalent elements is known from DE 195 23 635 C2.

DE 44 43 688 C1 describes a bipolar plate for fuel cells of stainless steel which, however, is nickel plated over the full surface facing the anode side.

A current transmitting element for fuel cells of a nickel or a chromium/nickel alloy with an electrically conductive  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer is described in EP 04 24 732 A1.

A current transmitting component for fuel cells is known from EP 04 11 374 A1, which consists of a carrier from an electrically conductive oxidation-resistant high temperature alloy and has contact points of a precious metal (Au, Pd, Pt or an alloy of these elements).

The electronic connecting means for a fuel cell described in WO 97/35349 A1 consist of a substrate containing chromium which has an oxidation resistant coating on the anode side. This coating contains an outer layer as an oxygen barrier which consists of Ni, a precious metal except silver or an alloy of these materials. Furthermore, it contains an electrically conducting layer as a metal barrier which consists of Nb, Ta, Ag or a mixture of the metals.

The purpose of this invention is to create a low-cost connecting element for a fuel cell, the electrical conductivity of which is retained even during operation, and to create an appropriate manufacturing process.

This task is solved by a connecting element which has the features of the main claim and a process which has the features of the ancillary claim.

The connecting element according to the claim consists of stainless steel such as for example V2A or V4A. The stainless steel is locally enriched with precious metal on its surface. The precious metal is at this locally enriched surface as well as on the steel.

The surface areas enriched with precious metal according to the invention are produced for example by applying precious metal on to the stainless steel of the connecting element, locally bounded, dot by dot in a first process stage. This is followed by heat treatment. Due to the heat treatment, the precious metal which is applied partly diffuses into the steel.

The precious metal diffused into the steel ensures that no layers of oxide may form between the steel and the precious metal. Electric contact between the precious metal and the steel is thus guaranteed to be permanent in a fuel cell also during operation. Therefore, it is not necessary to provide full precious metal coating over steel. Electrical connection between two adjoining electrodes in a fuel cell extends through the surface areas of the connecting element, locally enriched with precious metal.

The connecting element according to the claim is cost-effective because only small amounts of the expensive precious metal are required in comparison with the state of the art referred to.

The invention is described here in greater detail with reference to an example:

The abovementioned surface treatment can be achieved by a combined plasma implantation and thermal diffusion treatment. During this, a perforated mask is laid, for the depositing process, over the pre-embossed stainless steel component. A positive electric potential is applied to this perforated mask to repulse ions (range 20 to 200V). A pulsed negative potential (1 – 10 kV) is applied to the stainless steel component located behind this mask, by which ions are accelerated on to the surfaces of the component which are not covered. The metal ions which are required for implantation (e.g. gold ions) are produced by a cathodic low pressure arc discharge. The positive electrical potential on the mask surface causes only slight losses of ions on the mask surface. Far more metal ions are deposited on the target element. The selected ion energy results in the metal ions being implanted underneath the natural oxide layer of the stainless steel at a depth of a few atom layers. Thermal diffusion of the implanted precious metal atoms occurs within a depth range of 1 to 2  $\mu\text{m}$  due to the effect of the temperature between 700 and 900°C applied during this implantation. The amount of material required for coating

1 sq.m of bipolar plate surface with 10% of contacting surface is approx. 0.5g of gold. Losses of material which may occur on the surfaces of the mask can be avoided by giving preference to alternative manufacturing processes.

## Claims

1. A connecting element consisting of stainless steel which has locally bounded areas coated with a precious metal to which locally bounded areas adjoin in which stainless steel is enriched with precious metal.
2. A process of manufacturing a connecting element characterised by the following stages:
  - Forming a connecting element of stainless steel by embossing or machining,
  - dot by dot application of precious metal onto the connecting element, upon which
  - the stainless steel coated with precious metal undergoes a heat treatment in which the precious metal is partly diffused into the stainless steel.



21 Aktenzeichen: 198 05 674.5-45  
22 Anmeldetag: 12. 2. 98  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 9. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

72 Erfinder:  
Singheiser, Lorenz, Prof.Dr., 69124 Heidelberg, DE;  
Bolt, Hans-Hermann, Prof.Dr., 52428 Jülich, DE;  
Kabs, Hermann, Dipl.-Phys., 90482 Nürnberg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE	1 95 23 635 C2
DE	44 43 688 C1
DE	44 10 711 C1
EP	04 24 732 A1
EP	04 11 374 A1
WO	97 35 349 A1

54 Mit Edelmetall lokal belegte bipolare Platte und Verfahren zu deren Herstellung

57 Die Erfindung betrifft eine bipolare Platte (verbindendes Element) für Brennstoffzellen, die aus einem Edelstahl besteht. Der Edelstahl weist an seiner Oberfläche lokal begrenzte Bereiche auf, die mit einem Edelmetall belegt sind. Unterhalb der mit Edelmetall lokal belegten Oberflächenbereiche grenzen lokal begrenzte Bereiche an, die sich im Edelstahl befinden und die mit einem Edelmetall angereichert sind.

Zur Herstellung der bipolaren Platte wird durch Prägung oder mechanische Bearbeitung zunächst aus einem Edelstahl eine bipolare Platte geformt. Auf den Edelstahl wird punktuell Edelmetall aufgebracht.

Eine Wärmebehandlung wird so durchgeführt, daß das aufgebrachte Edelmetall teilweise in den Edelstahl diffundiert.

Bei der erfindungsgemäßen bipolaren Platte wird teures Edelmetall sparsam eingesetzt. Das Edelmetall stellt dauerhaft die dielektrische Leitfähigkeit zwischen zwei Elektroden in einem Brennstoffzellenstapel sicher.



Die Erfindung betrifft ein verbindendes Element für Brennstoffzellen sowie ein Herstellungsverfahren für das verbindende Element.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die SOFC-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 oder die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1.

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80°C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer Leistungen durch verbindende Elemente zu einem sogenannten Brennstoffzellenstapel mechanisch und elektrisch miteinander seriell verbunden. Ein Beispiel für ein solches verbindendes Element stellt die aus DE 44 10 711 C1 bekannte bipolare Platte dar.

Es ist bekannt, verbindende Elemente für PEM-Brennstoffzellen aus Graphit durch mechanische Bearbeitung des Materials herzustellen. Alternativ kann gemäß der Druckschrift "M. S. Wilson, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, J. R. Davey, C. R. Derouin, S. Gottesfeld, Development of Components for a Polymer Electrolyte Fuel Cell of Low Cost and High Performance, 1994 Fuel Cell Seminar, 28 Nov.-1 Dec. 1994, p. 281 ff" ein derartiges verbindendes Element aus einem korrosionsbeständigen Edelstahl wie AISI 316L bestehen. Der Edelstahl ist dann mit einem Edelmetall wie Gold oder Platin beschichtet.

Die Edelmetallbeschichtung auf dem Edelstahl ist erforderlich, da sich andernfalls elektronisch nichtleitende Oxidschichten auf der Oberfläche bilden können und dann der gewünschte elektrische Kontakt zwischen zwei Brennstoffzellen unterbrochen wäre.

Nachteilhaft ist eine solche Edelmetallbeschichtung aufgrund des hohen Materialpreises sehr teuer.

Aus DE 195 23 635 C2 ist eine Lithiumferrit-Oxidschicht bekannt, bei der durch Dotierung mit zweiwertigen Elementen die Leitfähigkeit dieser Schicht erhöht werden konnte.

In DE 44 43 688 C1 ist eine bipolar-Platte für Brennstoffzellen aus Edelstahl beschrieben, die jedoch vollflächig zur Anodenseite hin vernickelt ist.

Ein Stromübertragungselement für Brennstoffzellen aus einer Nickel- oder Chrom/Nickellegierung mit einer elektrisch leitenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht wird in EP 04 24 732 A1 beschrieben.

Aus EP 04 11 374 A1 ist ein Bauelement zur Stromübertragung für Brennstoffzellen bekannt, welches aus einem Träger aus einer elektrisch leitenden, oxidationsbeständigen Hochtemperaturlegierung besteht und Kontaktstellen aus einem Edelmetall (Au, Pd, Pt oder Legierung dieser Elemente) aufweist.

Das aus WO 97/35349 A1 beschriebene elektronische Verbindungsmittel für eine Brennstoffzelle besteht aus einem chromhaltigen Substrat, welches anodenseitig eine oxidationsbeständige Beschichtung aufweist. Diese Beschichtung enthält eine äußere Schicht als Sauerstoffbarriere, die aus Ni, einem Edelmetall außer Silber oder einer Legierung dieser Stoffe besteht. Ferner enthält sie eine elektrisch leitende Schicht als Metallbarriere, die aus Nb, Ta, Ag oder ei-

ner Mischung dieser Metalle besteht.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines preiswerten verbindenden Elementes für eine Brennstoffzelle, dessen elektrische Leitfähigkeit auch während des Betriebes erhalten bleibt sowie die Schaffung eines zugehörigen Herstellungsverfahrens.

Die Aufgabe wird durch ein verbindendes Element mit den Merkmalen des Haupt- sowie durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Nebenanspruchs gelöst.

Das anspruchsgemäße verbindende Element besteht aus einem Edelstahl wie zum Beispiel V2A oder V4A. Der Edelstahl ist an seiner Oberfläche mit Edelmetall lokal angereichert. Das Edelmetall befindet sich an dieser lokal angereicherten Oberfläche sowohl im als auch auf dem Stahl.

Die anspruchsgemäßen, lokal mit Edelmetall angereicherten Oberflächenbereiche werden zum Beispiel hergestellt, indem in einem ersten Verfahrensschritt punktuell, also lokal begrenzt Edelmetall auf den Edelstahl des verbindenden Elementes aufgebracht wird. Anschließend wird eine Wärmebehandlung durchgeführt. Infolge der Wärmebehandlung diffundiert das aufgebrachte Edelmetall teilweise in den Stahl.

Durch das in den Stahl hineindiffundierte Edelmetall wird sichergestellt, daß sich zwischen dem Stahl und dem Edelmetall keine Oxidschichten bilden können. Der elektrische Kontakt zwischen dem Edelmetall und dem Stahl ist so dauerhaft auch während des Betriebes in einer Brennstoffzelle gewährleistet. Eine vollständige Beschichtung des Stahls mit einem Edelmetall kann daher unterbleiben. Die elektrische Verbindung zwischen zwei angrenzenden Elektroden in einer Brennstoffzelle verläuft über die mit Edelmetall lokal angereicherten Bereiche der Oberfläche des verbindenden Elementes.

Das anspruchsgemäße verbindende Element ist preiswert, da lediglich geringe Mengen des teuren Edelmetalls im Vergleich zum genannten Stand der Technik benötigt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Die vorgenannte Oberflächenbehandlung kann durch eine kombinierte Plasmaimplantations- und thermische Diffusionsbehandlung erreicht werden. Hierbei wird während des Abscheideprozesses eine Lochmaske auf das vorgeprägte Edelstahlbauteil aufgelegt. An diese Lochmaske wird ein positives elektrisches Potential zur Abstoßung von Ionen angelegt (Bereich 20 bis 200 V). An das hinter dieser Maske befindliche Edelstahlbauteil wird ein gepulstes negatives Potential (1-10 kV) angelegt, durch das die Ionen auf die nicht abgedeckten Oberflächen des Bauteils beschleunigt werden. Die für die Implantation notwendigen Metallionen (z. B. Goldionen) werden durch eine kathodische Niederdruckbogenentladung erzeugt. Durch das positive elektrische Potential an der Blendenoberfläche treten nur geringe Ionenverluste an dieser Oberfläche auf. Der weitaus größte Teil der Metallionen wird auf dem Zielelement abgeschieden. Die gewählte Ionenenergie bewirkt, daß die Metallionen unterhalb der natürlichen Oxidschicht des Edelstahls in einer Tiefe von einigen Atomlagen implantiert werden. Durch eine Temperatur von 700 bis 900°C während dieser Implantation tritt die thermische Diffusion der implantierten Edelmetallatome in einen Tiefenbereich von 1-2 µm auf. Der Materialverbrauch für die Belegung von 1 m<sup>2</sup> bipolarer Plattenfläche bei einer Kontaktierungsfläche von 10% beträgt ca. 0,5 g Gold. Durch die Wahl alternativer Herstellungsprozesse lassen sich noch eventuell auftretende Materialverluste an Maskenoberflächen vermeiden.

## Patentansprüche

1. Verbindungselement bestehend aus Edelstahl, der an seiner Oberfläche lokal begrenzte, mit einem Edelmetall belegte Bereiche aufweist, an die sich lokal begrenzte Bereiche anschließen, in denen der Edelstahl mit Edelmetall angereichert ist. 5
2. Verfahren zur Herstellung eines Verbindungselementes gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
  - Formen eines Verbindungselementes aus Edelstahl durch Prägung oder mechanische Bearbeitung. 10
  - punktuelles Aufbringen von Edelmetall auf das Verbindungselement, worauf
  - der mit Edelmetall belegte Edelstahl einer Wärmebehandlung unterzogen wird, bei der das Edelmetall teilweise in den Edelstahl eindiffundiert. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65